Die Eignung der Steinzemente als zahnärztliches Füllungsmaterial

Vergleichende Betrachtungen und Versuche über die Eigenschaften der Phosphat-, Silikat- und Steinzemente.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des zahnärztlichen Doktorgrades
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn.

Vorgelegt am 31. August 1938

von

Albrecht Tappe,
Zahnarzt aus Bad Meinberg (Lippe).

Druck: Lengericher Handelsdruckerei, Lengerich i.W.

Referent: Prof. Dr. Balters.

Korreferent: Prof. Dr. Schulemann.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Universität Bonn.

Meinem lieben Vater
in Dankbarkeit gewidmet!

Ich lege hiermit die eidesstattliche Versicherung ab, die Arbeit in ihrer theoretischen sowohl wie in ihrer praktischen Ausführung allein und ohne jegliche Mithilfe gemacht zu haben.

Ich versichere ferner, daß diese Arbeit noch von keiner Universität abgelehnt worden ist.

Bonn, den 7. Juli 1938.

Albrecht Tappe.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546405_0091

Die Eignung der Steinzemente als zahnärztliches Füllungsmaterial.

Vergleichende Betrachtungen und Versuche über die Eigenschaften der Phosphat-, Silikat- und Steinzemente.

Als plastisches Füllungsmaterial im Molaren- und Prämolarengebiet sowie an den nicht sichtbaren Stellen der Frontzähne wird bis heute noch neben dem Amalgam das Steinzement verwandt, obwohl die Klagen über eine geringe Haltbarkeit dieser Zementfüllungen häufig sind. Ich habe es mir deshalb zur Aufgabe gemacht, die Eignung der Steinzemente als zahnärztliches Füllungsmaterial zu prüfen.

50 Jahre ist es ungefähr her, seit der Zahnarzt Rostaing den ersten zahnärztlichen Zement herausbrachte. Als Vorbild diente ihm sogenannter Sorellkitt, aus geglühtem Magnesiumoxyd (Magn. oxyd. pond.) als Pulver und aus einer 10prozentigen Magnesiumchlorid- ($MgCl_2$-) Lösung als Flüssigkeit bestehend. Rostaing ersetzte das Magnesiumoxyd durch das Zinkoxyd und die Magnesiumchloridlösung durch die Phosphorsäure und erhielt das Phosphatzement. Fletscher ersetzte die Zinkoxydkomponente teilweise durch das Aluminiumoxyd (Al_2O_3) und anderenteils durch das Siliziumdioxyd (SiO_2). Damit war in den Grundzügen das Silikatzement entstanden. Durch Vermischung dieser beiden entstand das Steinzement.

Bei Phosphatzementen besteht das Pulver aus Zinkoxyd, während die Säure sich aus Phosphorsäuren zusammensetzt. Beim Anrühren bildet sich Zinkphosphat, daher der Name

Phosphatzement. Es gibt nun 2 verschiedene Zinkoxyde: ein gelbes und ein weißes. Das weiße ist sehr voluminös, so daß es einen sehr großen Raum einnimmt. Das gelbe dagegen ist weniger voluminös. Deswegen nennt man auch das weiße Zinkoxyd das leichte, während man das gelbe das schwere Zinkoxyd nennt. Als Zementsubstanz kommt nur das schwere Zinkoxyd in Frage, und zwar wegen der Abbindungszeit und wegen der Volumbeständigkeit. Das leichte Zinkoxyd erfährt nämlich bei der Abbindung eine große Kontraktion. Das schwere Zinkoxyd besteht wahrscheinlich aus einem Polymerisationsprodukt des leichten Zinkoxydes, also beispielsweise Zn_2O_2, also dem Doppelten des einfachen ZnO. Dieses Polymerisationsprodukt muß sich aber bei der Abbindung erst aufspalten. Das Volumen muß sich also bei der Abbindung um das Doppelte vergrößern und hebt deshalb die Kontraktion, die die reine Abbindung bewirken würde, nicht nur auf, sondern führt sie sogar in eine Expansion über, die im Interesse eines guten Randschlusses angestrebt werden muß und erforderlich ist. Leichtes Zinkoxyd und verdünnte Phosphorsäure verbinden sich in kurzer Zeit. Da die zusätzliche Aufspaltung bei schwerem Zinkoxyd aber langsam vor sich geht, so wird hierdurch auch die zum Legen einer Füllung notwendige Zeit gewonnen.

Bei den meisten auf dem Markt befindlichen Phosphatzementen besteht das Pulver allerdings nicht allein aus reinem schweren Zinkoxyd, sondern zur Erhöhung der Härte und Festigkeit werden noch geringe Zusätze von Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Calciumoxyd und Bariumoxyd hinzugegeben. Auch gibt es Hersteller, die in die Phosphatzemente größere Prozentsätze von Silikat zu eben demselben Zweck mischen.

Interessant sind die neuesten Untersuchungen, die darauf hinzielen, die natürliche Rückwandlung des schweren Zinkoyds in das leichte Zinkoxyd festzustellen. Man steht nämlich dabei auf dem Standpunkt, daß das schwere Zinkoxyd bei Zimmertemperatur den labilen Zustand darstellt, der sich

langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller aber bei mäßiger Hitze in den stabilen, d. h. das leichte weiße Zinkoxyd zurückwandelt. Die Untersuchungen darüber sind aber noch nicht abgeschlossen.

Die den Phosphatzementen beigegebenen Flüssigkeiten bestehen aus Phosphorsäure, die bei den einzelnen Präparaten verschieden sind und sich durch den Wassergehalt unterscheiden: Als wasserreichste Phosphorsäure die Orthophosphorsäure H_3PO_4, die Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ und die Metaphosphorsäure HPO_3. Diese drei Säuren kommen allein oder untereinander gemischt in den handelsüblichen Phosphat- und auch in den Silikatflüssigkeiten vor. (Die Metaphosphorsäure sollte möglichst ausgeschalten werden, da diese koagulierend auf Eiweiß wirkt und eine besondere Schädlichkeit für die Pulpa wegen ihrer spezifischen Giftigkeit darstellt.)

Die Phosphorsäuren sind in Wasser gelöst. Da es darauf ankommt, die Viskosität der Säuren möglichst groß zu halten, dagegen die Konzentration der freien Säuren möglichst niedrig zu halten, so gibt man den Säuren gewisse Oxyde hinzu, die sich als Phosphate kolloidal in der Phosphorsäure lösen und damit die Konzentration der freien Säuren herunterdrücken, die Viskosität aber erhöhen. Die Abbindung dauert nämlich um so länger, je dickflüssiger die Säure ist. Man konnte also die Säuren konzentriert nehmen, um eine langsame Abbindungszeit zu erzielen. Da aber sowieso schon ein großer Säureüberschuß besteht, der sich besonders bei den Silikaten sehr unangenehm bemerkbar macht (Pulpenschädigungen), so versucht man, die Säuren durch Zusätze dickflüssiger zu gestalten und hat dabei noch den Vorteil, daß durch diese Zusätze immer mehr freie Säure abgebunden wird.

Bei der Abbindung verbindet sich das Zinkoxyd mit der Phosphorsäure nach der Formel $3\,ZnO + 2\,H_3PO_4 = Zn_3(PO_4)_2 + 3\,H_2O$ zu Zinkphosphat und Wasser. Das Wasser wird als Kristallwasser gebunden. Bei großem Überschuß von Phos-

phaten bildet sich nach der Formel $ZnO + H_3PO_4 = ZnHPO_4 + H_2O$ das sek. Salz, das auch noch neutrale Eigenschaften besitzt. Der pH-Wert liegt bei ca. 6,8. Ein saures Salz entsteht dann, wenn Phosphorsäure im Überschuß vorhanden ist, da sich nach der Formel $ZnO + 2\,H_3PO_4 = Zn(H_2PO_4) + H_2O$ das primäre Salz bildet, das sauer reagiert. Wegen der Fähigkeit, das überflüssige Wasser als Kristallwasser zu binden, werden die Phosphatzemente auch manchmal als Oxyphosphate betrachtet und bezeichnet. Durchschnittlich besteht Phosphatzement aus ca. 80 % ZnO, das wegen seiner Fähigkeit, sich mit Phosphorsäure zu binden, als Bindemasse bezeichnet wird. Die übrigen 20 % bestehen aus Härtemassen, die zur Erzielung einer gewissen Härte und Festigkeit dienen. Diese beiden Begriffe spielen nämlich eine Hauptrolle bei den jetzt zu behandelnden Silikatzementen.

Bei den Silikatzementen besteht nämlich 80 % des Pulvers aus dieser Härtemasse, die nur die Eigenschaft hat, sich mit dem Wasser auszukristallisieren. Die übrigen 20 % sind allein dazu da, die Phosphorsäure abzubinden. Bei gleicher Säurezusammensetzung kann das Phosphatzement viermal mehr Säure abbinden als das Silikatzement. Die Härtemasse besteht ihrer Zusammensetzung nach aus einem Alkali- bzw. Erdalkali-Fluor-Alumo-Silikat und ist der Träger der Härte und der Transparenz. Beim Phosphatzement stellte das Zinkoxyd die Bindemasse dar. Beim Silikat dagegen besteht diese aus hochmolekularen Verbindungen, in die die Phosphorsäure als Heterophosphorsäure eingebaut wird. Die einzelnen Eigenschaften des Silikats lassen sich aus diesen beiden Komponenten bestimmen. Die Flüssigkeit bei den Silikaten differiert entweder gering oder nur sehr wenig von der der Phosphate. Durch Mischen von Phosphat und Silikat erhält man ein Steinzement. Das Verhältnis ist durchschnittlich gleich, doch geht man neuerdings schon dazu über, die Silikatkomponente zu vergrößern. Es gibt sogar Steinzemente, die 80 % Silikatmasse und nur 20 % Phosphatmasse enthalten. Die Steinzemente sind eine Kompromißlösung, da die Steinzemente

auch die Schwächen der beiden Komponenten mitübernommen haben.

Was die einzelnen Eigenschaften des Phosphatzementes und Silikatzementes angeht, so möchte ich diese an Hand der Millerschen Forderungen durchsprechen. Die Millerschen Forderungen lauten:

1. Genügende Härte gegenüber den mechanischen Einflüssen;
2. Unveränderlichkeit gegenüber den chemischen Einflüssen;
3. dauernde Unveränderlichkeit der Form beziehungsweise des Volumens im Munde;
4. schlechtes Wärmeleitungsvermögen in Rücksicht auf die Pulpa;
5. hoher Grad von Anschmiegsamkeit zur Erzielung eines wasserdichten Verschlusses;
6. möglichst zahnähnliche Farbe;
7. Unschädlichkeit für Pulpa und Periodontium;
8. leichte Verarbeitung und Einführbarkeit;
9. geringe Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit;
10. gute Adhäsion an den Zahnwänden;
11. antiseptische Wirkung;
12. Leichtigkeit der eventuellen Entfernung.

1. Die genügende Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischen Einflüssen — darunter fällt a) die Härte, b) die Zähigkeit, c) allgemeine Festigkeit.

Die größte Härte und den geringsten Reibungsverschleiß zeigen natürlich die Silikate, die 80 % Härtemasse besitzen. Die Phosphate, die nur Klebezemente sein sollen, erreichen natürlich bei weitem nicht die erstrebenswerte Härte, die für ein Füllungsmaterial erforderlich ist. Die Steinzemente sind wohl härter als ein Phosphatzement, erreichen aber nicht die Härte eines Silikats. Ein Silikat erfüllt wohl alle Ansprüche, die man hinsichtlich der Härte an ein gutes Füllungsmaterial stellen muß. Sie genügen aber nicht mehr, wenn die Härte irgendwie verringert wird. Dies ist auch aus praktischen

Versuchen als Leistungsabfall der Steinzemente gegenüber den Silikatzementen bei der Prüfung des Reibungsverschleißes und der Schlag- und Stoßfestigkeit zu erkennen.

Der 2. Punkt der Millerschen Forderungen betrifft die chemische Widerstandsfähigkeit oder die Korrosionsfestigkeit. Hier habe ich die Säure- bzw. Alkalilöslichkeit zu untersuchen. Allgemein dürfte bekannt sein, daß sich Zinkphosphat in nahezu allen verdünnten Säuren leicht löst und auch im Munde eine Auflösung der zum Einkitten benutzten Phosphatzemente eintreten kann. Beobachten wir z. B. die fortschreitende Löslichkeit der Phosphatzemente bei einem Porzellaninlay, so erkennen wir zuerst, wie der Zwischenraum zwischen dem Inlay und der Kavitätenwand, den das Phosphatzement ausfüllt, tiefer wird und dann durch Milchsäurebildung der Speisereste im Zwischenraum die Auflösung der Phosphatzemente und der Zahnsubstanz schnell vor sich geht.

Ebenso wie in ihrer mechanischen Widerstandsfähigkeit sind die Silikate auch in ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit den Phosphatzementen bei weitem überlegen. Aber auch bei Silikaten hört man oft Klagen über ein Auswaschen der Füllung. Dieses kann auf ein falsches Anmischen oder auf außergewöhnliche Mundverhältnisse zurückzuführen sein. Welch große Aufmerksamkeit dem Anrühren zu schenken ist, kann man daraus erkennen, daß die Silikathersteller in ihren Prospekten dem richtigen Anrühren einen besonders breiten Raum widmen. „Eine richtig angerührte Füllung ist schon eine halb gelungene Füllung.“ Das beste Silikat kann durch falsches Anrühren minderwertig werden. Beim Phosphatzement ist es vor allen Dingen wichtig, die Reaktionswärme durch ein langsames Einrühren möglichst zu verteilen, d. h., man fängt mit kleinen Portionen an und fügt diesen kleinen Portionen immer weitere zu. Viele Kollegen machen den Fehler, zuerst eine große Portion und dann kleinere Portionen bis zur gewünschten Konsistenz zu mischen. Dadurch wird die Reaktionswärme gesteigert und die Erhärtungszeit beschleunigt. Würde man die große Portion in drei kleine

unterteilt haben, dann wäre auch die Reaktionswärme in drei zeitlich aufeinander folgenden Wärmestößen aufgetreten und der erste Wärmestoß schon abgeleitet worden, bevor der letzte eintrat. Bei den Silikaten ist es dagegen richtiger, zuerst eine große Portion und dann immer kleinere Portionen anzurühren, da die chemische Reaktion (Phosphorsäurebindung) gegenüber der physikalisch-chemischen Reaktion (Kristallisation) stark zurückgedrängt ist. Das Hauptaugenmerk beim Anrichten ist auf die Temperatur zu richten. Die Abbindung setzt beim Zusammenbringen des ersten Pulverteilchens zur Flüssigkeit ein. Nach der R.G.T.-Regel nimmt die Abbindungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu. Halten wir deshalb die Temperatur niedrig, so verlangsamen wir damit auch die Abbindung, bei 0° schreitet sie sogar kaum merkbar fort. Die Amerikaner rühren, sich dies zunutze machend, ihre Zemente und Amalgame des Morgens an und verbrauchen sie im Laufe des Tages. Dabei bewahren sie dieselben in flüssiger Luft auf. Wird die Temperatur beim Anrühren niedrig gehalten, so entspricht die Konsistenz des Gemisches nur der zugegebenen Pulvermenge und nicht der bereits einsetzenden Abbindung.

Ein Silikat ist genügend gemischt, wenn die Masse bei langsamem Hochheben dem Spatel noch 1,5—2 mm folgt und dann abreißt. Die heute verwandten Silikate genügen im allgemeinen der Millerschen Forderung hinsichtlich der chemischen Widerstandsfähigkeit, wenn nicht außergewöhnliche Mundverhältnisse wie bei der Gravidität vorliegen.

Wie steht es nun mit den Steinzementen? Nach den theoretischen Betrachtungen ist es schon von vornherein klar, daß die Steinzemente in dieser Beziehung unbrauchbar sind, denn wenn schon die Silikate nur unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln den Anforderungen hinsichtlich der Säurelöslichkeit genügen, um wieviel schlechter müssen dann erst die Steinzemente sein, die mit dem sehr leicht löslichen Phosphatzement vermischt worden sind.

3. Die Volumenveränderung der Zemente ist für die praktische Verwertung ein Erschwernis. Ihre theoretische Durchforschung stößt vielfach auf Schwierigkeiten. Allmählich aber scheinen sich die Anschauungen Klauers durchzusetzen. Er unterscheidet sechs verschiedene Faktoren, und zwar die Abbindungskontraktion, die Kristallisationsexpansion, die Aufspaltungsexpansion, die Hydratisierungsexpansion, die thermische Volumenveränderung und die Austrocknung.

Wie ich schon oben erwähnt habe, sind die meisten chemischen Reaktionen, besonders die exotherm verlaufenden, mit einer Kontraktion verbunden. Die Abbindung des Zinkoxyds bei den Phosphaten und die Abbindung der Bindemasse bei den Silikaten machen darin keine Ausnahme. Im Interesse eines guten Randschlusses ist eine Kontraktion natürlich ungünstig. Große Expansionen würden Spannungen hervorrufen, die u. U. sogar den Zahn sprengen könnten. Die Kontraktion würde die Zemente als Füllungsmaterial ungeeignet machen, wenn es nicht gelänge, diese Kontraktion aufzuheben und eine mäßige Expansion zu erzielen. Leichtes Zinkoxyd, mit verdünnter Phosphorsäure angerührt, ergibt z. B. eine Kontraktion von ca. 40 μ linearer Ausdehnung pro cm. Deshalb wird an Stelle des leichten das schwere Zinkoxyd verwandt, das diese Kontraktion in eine Expansion von ca. 8 μ linearer Ausdehnung pro cm überführt. Bei den Silikaten beträgt die reine Abbindungskontraktion entsprechend der verringerten Bindemasse auch nur den vierten Teil der der Phosphate. Aber auch hier wäre das Material als Füllungsmaterial ungeeignet, wenn nicht die Kristallisationsexpansion hinzukäme. Bei Steinzementen wirken natürlich beide Komponenten zusammen und die Werte der Volumenveränderung müssen zwischen den Werten der Phosphate und Silikate liegen. Was bei den Phosphaten die Aufspaltungsexpansion bedeutet, das ist bei den Silikaten die Kristallisationsexpansion. Diese wird dadurch hervorgerufen, daß die Härtemasse Wasser aufnimmt und mit diesem Wasser auskristallisiert. Die Härtemasse stellt einen glasigen Körper dar, eine unter-

kühlte Schmelze, man kann auch sagen, eine erstarrte Flüssigkeit, die noch alle Eigenschaften einer Flüssigkeit aufweist. Interessant ist allerdings, daß auch dieser Zustand labil ist und das Bestreben hat, in den wasserfreien kristallinen Zustand überzugehen. Deshalb findet man bei lange gelagerten Silikaten immer mehr kristalline Bestandteile in den Pulvern, die sich hauptsächlich dadurch bemerkbar machen, daß sie die Abbindungszeit verlängern; man kann ein normal härtendes Silikat dadurch, daß man das Pulver 24 Stunden auf 300° erhitzt, in den kristallinen Zustand überführen. Die Erhärtungszeit dauert dann ca. 6—8 Stunden. Die Kristallisationsexpansion führt beim Silikatzement die Abbindungskontraktion in eine Expansion von 4,5 μ linearer Ausdehnung pro cm über. Beim Phosphatzement haben wir von der Aufspaltung der polymeren Verbindungen gesprochen; die dadurch hervorgerufene Expansion bewirkt, daß bei guten Phosphatzementen, bei denen das ganze Zinkoxyd sich in der polymeren Form befindet, die Expansion die Kontraktion um 9 μ linearer Ausdehnung pro cm überschreitet. Ist zuviel Säure und zu wenig Wasser in der Flüssigkeit — dies trifft vor allen Dingen bei den Silikaten, die ja nur 20% Bindemasse zum Aufnehmen der Säure besitzen, zu —, so wird die Härtemasse eben Phosphorsäure an Stelle von reinem Wasser als Kristallwasser fassen. Die Kristalle trachten aber nun danach, die ihnen aufgezwungene Phosphorsäure bei Zutritt von Feuchtigkeit gegen Wasser auszutauschen und dabei schwerer zu werden. Auf 1 mg abgegebene Phosphorsäure nehmen die Kristalle 2,2 mg Wasser auf. Die mit der Hydratisierung verbundene Volumveränderung ist die Hydratisierungsexpansion. Diese ist proportional der Säureabspaltung, infolgedessen bei den Silikaten groß, bei den Phosphaten klein. Die Steinzemente stellen auch hier wieder einen Kompromiß dar und ergeben mittlere Werte. Da die Hydratisierungsexpansion nur bei Zutritt von Wasser oder Feuchtigkeit eintritt, wird sie nur auf der Oberfläche des Füllungsmaterials auftreten und infolgedessen für den Randschluß

keine wesentliche Rolle spielen. Mit geringen Ausnahmen, z. B. Wasser, das bei 4° seine größte Dichte hat, dehnen sich alle Körper beim Erwärmen aus und ziehen sich beim Abkühlen wieder zusammen. Der Ausdehnungskoeffizient der Silikate beträgt nun 16×10^{-6}, d. h. also, ein Zementkörper von 1 cm Länge dehnt sich bei 1° Erwärmung um 0,16 μ aus. Wird nun das Temperaturintervall zwischen Anrührplatte und Mundhöhle groß gehalten — z. B. durch die Thermo-Anrührplatte —, so kann man, wenn die Differenz beispielsweise 20° beträgt, eine zusätzliche Expansion von $20 \times 0{,}16 = 3{,}2$ μ erhalten. Der Zementkörper nimmt nämlich allmählich Mundhöhlentemperatur an und dehnt sich dabei aus, wodurch der Randschluß verbessert wird. Bei den Phosphaten liegen die Verhältnisse ähnlich, infolgedessen werden sie bei den Steinzementen wahrscheinlich dieselben sein.

Über die Volumenveränderung der zahnärztlichen Zemente sind sich widersprechende Untersuchungsergebnisse veröffentlicht worden. Wenn z. B. über eine Kontraktion der Silikate von ca. 3% berichtet wird, so würde das auf 1 cm Länge eine Kontraktion der Silikate von —300 μ ausmachen. Die tatsächliche Expansion liegt aber, wie oben ausgeführt, bei +4,5 μ. Diese Differenz ist nur daraus zu erkennen, daß die Silikate und überhaupt die zahnärztlichen Zemente an der Luft austrocknen und sehr stark schrumpfen. Die Untersuchungen müssen darum im feuchten Medium ausgeführt werden.

Hinsichtlich des 4. Punktes der Millerschen Forderungen ist zu bemerken, daß sowohl das Phosphatzement als auch das Silikatzement im Gegensatz zu den Amalgamen eine schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzen. Thermisch wird also die Pulpa unter Silikat- und Phosphatfüllungen nicht gereizt und auch nicht zum Absterben gebracht. Es ist kein Grund, anzunehmen, daß die Steinzemente sich anders verhalten.

Um einen möglichst hohen Grad von Anschmiegsamkeit zur Erzielung eines wasserdichten Verschlusses zu erreichen, ist es notwendig, ein möglichst feines Korn zu benutzen, da-

mit die Fläche möglichst wenig und möglichst feinporige Unebenheiten besitzt. Dieser 5. Millerschen Forderung werden alle Zahnzemente im weitesten Maße gerecht, da die Korngröße entsprechend gewählt ist (ca. 17 000 Maschen auf 1 cm²). Aber noch ein Punkt ist dabei zu berücksichtigen, nämlich die Konsistenz. Wie wir gesehen haben, ist es bei den Silikaten eine unbedingte Notwendigkeit, eine möglichst feste Konsistenz zu wählen. Je fester aber die Konsistenz ist, um so weniger wird ein Zement geeignet sein, in die feinen Ritzen und Spalten der, wenn auch geglätteten, aber immer noch rauhen Cavität einzudringen und einen hermetischen Abschluß zu bilden. Um so weniger aber wird ein Silikat diesen Ansprüchen genügen, je mehr zu dieser Konsistenz noch die fortschreitende Erhärtung kommt. Diese macht das Material sofort bröcklich und zur Erzielung eines guten Abschlusses vollkommen ungeeignet. Hier bewährt sich in hohem Maße wieder die wassergekühlte Thermo-Anrührplatte, und ein Versuch besonders bei den kritischen Silikatzementen zeigt uns, daß die 5. Millersche Forderung selbst von diesen erfüllt wird. Nimmt man nämlich ein Silikat, rührt es auf der kühlen Thermo-Anrührplatte möglichst fest an und streicht die weiche Paste auf eine Glasplatte aus, so erhält man nach dem Erhärten eine spiegelnde polierte Zementfläche, die zeigt, daß das Silikat fast gar keine Poren und Unebenheiten besitzt. Bei den Phosphaten wird dieser Forderung um so leichter genügt, je dünner sie angerührt werden.

Bezüglich des 6. Punktes, der die möglichst zahnähnliche Farbe verlangt, ist zu bemerken, daß dieser Forderung die Silikate im höchsten Grade gerecht werden, da sie das einzige plastische Füllungsmaterial sind, das im Frontzahnbereich verwandt wird. Da Phosphatzemente nur als Klebezemente und schließlich als Unterfüllung benutzt werden sollen, brauchen sie dieser Forderung nicht zu genügen. Dasselbe gilt für die Steinzemente, da sie im Prämolaren- und Molarengebiet Verwendung finden. Trotzdem ist es vom kosmetischen Standpunkt aus vorteilhaft, wenigstens im Prämolarengebiet

eine möglichst zahnähnliche Farbe für die Füllung zu erreichen. Das ist aber nur durch Silikatzemente möglich, da gebrannte Porzellanfüllungen für Kassenpraxen nicht in Frage kommen.

Die 7. Millersche Forderung befaßt sich mit der Unschädlichkeit für Pulpa und Periodontium. Wir kennen nun eine spezifische Pulpenschädigung unter Silikatfüllungen. Man machte schlechten Randschluß und geringe Dichte für diese Schädigung verantwortlich. 50%ige Silberamalgame, besonders, wenn sie lange getempert sind, kontrahieren stark. Eine spezifische Amalgamschädigung ist aber nicht bekannt. Also kann Kontraktion nicht die Ursache für Pulpentod sein. Über die ausreichende Dichte der Silikatfüllungen gibt folgender Versuch Aufschluß. Man legt eine Silikatkugel zehn Minuten oder eine Viertelstunde lang nach Erhärten in eine Farblösung und läßt sie 48 Stunden darin liegen. Beim Abschleifen der Silikatkugel zeigte sich, daß die Farblösung nur die Oberfläche der Kugel benetzt hatte und nirgendwo in das Innere eingedrungen war. Dadurch ist bewiesen, daß Silikate eine genügende Dichte haben, um Flüssigkeiten den Weg zur Pulpa zu versperren. Die Schädigung der Pulpa und des Periodontiums kann demnach nur auf frei werdende Phosphorsäure bzw. phosphorsaure Salze zurückgeführt werden. Wie kommt es nun zur Säureabspaltung? Wie oben schon ausgeführt, haben bei Säureüberschuß die Kristalle statt Wasser Phosphorsäure als Kristallwasser gefaßt und trachten danach, diese ihnen aufgezwungene Phosphorsäure bei Zutritt von Feuchtigkeit möglichst schnell wieder abzugeben. Durch diese Wasseraufnahme werden die Kristalle schwerer. Diese Hydratisierung findet nur auf der Oberfläche statt, da in das Innere der Silikate kein Wasser eindringen kann. Die vom Speichel benetzte Oberfläche wird also schnell hydratisiert und die frei werdende Phosphorsäure dem Gesamtorganismus zugeführt. Was geschieht nun im Inneren des Zahnes, wo Cavitätenwände und Füllung aneinander stoßen? Hier tritt Gewebsflüssigkeit auf, wenn man ohne Unterfüllung arbeitet.

Richter hat festgestellt, daß schon nach ca. 30 Minuten sich die Dentinkanälchen wieder mit Gewebsflüssigkeit gefüllt haben. In diesem Augenblick beginnt also auch im Innern des Zahnes die Hydratisierung. König hat durch seine sehr interessanten Versuche mit Paramäzien, die sich hinsichtlich ihrer Vitalität wie die Pulpa verhalten, festgestellt, daß durch die frei werdende Phosphorsäure tatsächlich Schädigungen hervorgerufen werden. Deshalb muß man darauf achten, daß keine Säure zur Pulpa gelangen kann. Das kann man auf verschiedene Art und Weise erreichen. Der idealste Fall wäre natürlich, ein Silikat so aufzubauen, daß die ganze freie Phosphorsäure restlos abgebunden würde. Verschiedene Gründe machen das jedoch unmöglich. Vermehrt man die Bindemasse, so verschlechtert sich Härte und Transparenz und die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. Dadurch würde aber das Silikat seinen Zweck nicht mehr erfüllen. Außerdem würde die Erhärtungszeit dadurch zu stark verkürzt. Diese geht nach der Formel vor sich:

$$\frac{\text{Physikalisch-chemischer Vorgang} - \text{Viskosität} - \text{Flüssigkeitsmenge} - \text{Säureüberschuß}}{\text{chemischer Vorgang} - \text{Temperatur}}$$

Auch durch eine Verdünnung der Säure würde man kaum etwas erreichen. Außerdem würden die kolloidal gelösten Phosphate, die sich proportional dem Säuregehalt lösen, wieder ausfallen. Dies würde eine weitere Verminderung der Viskosität mit sich bringen. Klauer machte den Vorschlag, durch Schutzkolloide etwa nach der Paalschen Methode die Viskosität zu erhöhen und gleichzeitig die Azidität zu erniedrigen. Als Katalysatoren stehen dazu sowohl Eiweißkörper als auch Metanol zur Verfügung. Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Es wurden auch Vorschläge gemacht, der Flüssigkeit oder dem Pulver Zusätze beizufügen, um einen Teil der Säure abzubinden. Das kann man durch Durosim oder das Verfahren von Flaumenhaft erreichen, welcher dem Pulver 3% sapo medicatus bei-

fügt. Beides ist abzulehnen. Sowohl Durosim als auch sapo medicatus verringern die Säureabspaltung nur wenig und verschlechtern sowohl die Härte als auch die Säurelöslichkeit. Es bleibt also die Möglichkeit, durch eine Schutzschicht die Silikatflüssigkeit von der Pulpa abzusperren. Diesen Zweck erfüllt das Phosphatzement. Es hat nur den Nachteil, daß es viel Platz einnimmt und dadurch den oft geringen Raum für die Silikatfüllung verkleinert. Deshalb brauchte man schon früher Harze und Lacke, die in hauchdünner Unterschicht gelegt werden konnten. Jedoch konnte man Pulpenschädigungen hierbei nicht verhindern. Harze und Lacke nämlich kontrahieren bei ihrem Erhärten stark und bilden Risse, durch die die Phosphorsäure zur Pulpa dringen kann. Ein gutes Unterfüllungsmaterial muß also folgenden Anforderungen genügen:

1. hauchdünne Verarbeitungsmöglichkeit,
2. sichere mechanische Abschließung der Silikatfüllung gegenüber der Pulpa,
3. genügende Dichte sowohl gegenüber der Gewebeflüssigkeit als auch gegenüber der Phosphorsäure,
4. Abbindung der frei werdenden Phosphorsäure,
5. Abtötung der noch in der Cavität verbliebenen Bakterien,
6. geringe Wärmeleitfähigkeit.

Allen diesen Ansprüchen genügt das Neutracid, eine Kombination von Zinkoxyd und Thymol. Die Applikationstechnik ist denkbar einfach. Ein Kugelstopfer wird erwärmt (60—70°), daraufhin ein Körnchen des Neutracids daran angeschmolzen (Schmelzunkt 50°) und in der Cavität verrieben. Das Neutracid fließt sofort aus und bedeckt die ganze Cavität mit einer hauchdünnen Schutzschicht. Da es kein Verdunsten eines Lösungsmittels wie bei den Harzen und Lacken gibt, kann auch keine Kontraktion eintreten. Das freie Zinkoxyd bindet die eventuell frei werdende Phosphorsäure sofort ab. Die Wärmeleitfähigkeit ist gering. Etwaige in der Cavität verbliebene Bakterien werden durch die bakterizide Wirkung des

Thymols sofort abgetötet. Somit ist ein nahezu 100%iger Schutz der Pulpa sowohl gegen Säure als gegen Bakterienschädigung erreicht. Thermische Schädigungen der Pulpa sind vollkommen ausgeschlossen.

Die Phosphatzemente haben besonders bei dickem Anrühren nur eine ganz geringe Säureabspaltung, die nach den Untersuchungen von König die Pulpa nicht schädigen. Die Theorie kann nicht Aufschluß darüber geben, ob Steinzemente Irritationen der Pulpa hervorrufen. In den praktischen Untersuchungen wird die Säureabspaltung gemessen. Dazu werden die Ergebnisse Königs benutzt.

Die 8. Millersche Forderung behandelt die Verarbeitung und die Einführbarkeit der Füllung. Beides soll einfach und leicht vonstatten gehen. Die Phosphate genügen dem. Sie werden als Klebezemente so dünn angerührt, daß sie noch eben vom Spatel tropfen. Dadurch ist ein gutes Herauspressen zwischen Cavitätenwand und Krone bzw. Inlay ermöglicht. Ein Phosphat als Unterfüllung muß, um die Säure möglichst abzubinden, schon viel dicker angerührt werden, ein Silikat natürlich bis zur oben besprochenen Konsistenz. In ca. 1—1½ Minuten kann jedes Zement fertig angerührt sein. Also sind Zemente leicht zu verarbeiten. Schwieriger ist es schon mit der Einführbarkeit. Hier kommt es vor allen Dingen darauf an, Zeit genug zu einem sorgfältigen Legen der Füllung zu haben. Mit der Thermo-Anrührplatte ist die Verarbeitung und Einführbarkeit sehr erleichtert worden. Auf dieser Platte bleibt das Zement 7 Minuten plastisch und erhärtet dann in 1½ Minuten in der Mundhöhle. Ein Steinzement ist durch diese technische Vorrichtung ebenso lange plastisch.

Der 9. Punkt fordert für die Füllung geringe Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit. In früheren Jahren maß man dem negativen Einfluß der Feuchtigkeit zu große Bedeutung bei. Neuere Erfahrungen haben nämlich gezeigt, daß die Zemente noch Wasser in fester Form aufnehmen müssen, daß also eine gewisse Menge Feuchtigkeit nur günstig einwirken kann.

Natürlich darf diese keinesfalls so groß sein, daß etwa Säure weggespült wird und daß nicht in den Außenschichten die Bindemasse, die die einzelnen Kristalle verkleben soll, abgebunden wird. Deswegen muß auch eine Füllung hinterher noch mit Vaselin oder einem guten Öl bestrichen werden, um für die nächsten 1½ bis 2 Stunden, der Zeit der direkten Abbindung, den negativen Speicheleinfluß zu verhindern. Nach dieser Zeit müssen die zahnärztlichen Zemente, wie oben erwähnt, noch Wasser aufnehmen, um ihre größte Härte und vor allen Dingen ihre gute Transparenz zu erzielen.

In der 10. Millerschen Forderung wird eine gute Adhäsion an den Zahnwänden verlangt. Man hat jahrzehntelang von Klebekraft gesprochen, ohne sich überhaupt über das Wesen der Adhäsion klar zu werden. Man sagte, daß Phosphatzemente gut kleben, während man an ein Silikat keinen Anspruch hinsichtlich der Klebekraft stellen könne. Deshalb wurde es als Fehler betrachtet, ein Silikat zum Einzementieren zu benutzen, selbst bei toten Zähnen. Erst in neuerer Zeit erkannte man, daß es bei erhärteten Körpern überhaupt keine Klebekraft gibt. Man kann ein Stück Leim anfassen, ohne daß es klebt, man kann es zwischen Bretter legen, ohne daß sie befestigt werden. Diese spezifische Klebekraft ist eine Eigenschaft flüssiger, und zwar hauptsächlich zähflüssiger Körper. Die Klebekraft wirkt nämlich dadurch, daß die flüssige Masse in die Poren des zu kittenden Materials eindringt und erhärtet. Je dünnflüssiger ein solcher Stoff ist, um so leichter dringt er natürlich in die Poren und Ritzen eines festen Gegenstandes ein. Daher ist ein dünn angerührtes Phosphatzement viel klebekräftiger als ein steif angerührtes Silikatzement. Da die Phosphatzemente auch bei dünnem Anrühren wenig Säure abspalten sollen (Cost behauptet allerdings das Gegenteil), so ist den Phosphaten bei Verwendung als Klebezement der Vorzug zu geben, da die Säureabspaltung bei den Silikaten bei dünnem Anrühren zu groß sein würde. Es kommt jedoch nicht nur auf Klebekraft, sondern auch auf die Härte des Zementes an. Wir beobach-

ten nämlich, besonders bei Porzellaninlays, ein Auswaschen mit nachfolgender sek. Karies. Bei Metallinlays ist diese Gefahr nicht vorhanden, weil durch den Schlagpolierer eine feine Metallschicht über die Kittstelle hinweggezogen wird, die dadurch das Phosphatzement vor dem Auswaschen schützt. Bei Kronen, die dicht schließen, ist diese Gefahr ebenfalls nicht vorhanden. Steinzemente, die bedeutend dünner als Silikate angerührt werden, haben infolgedssen eine größere Klebekraft.

Was die antiseptische Wirkung der 11. Forderung anlangt, so gibt es wohl kein Füllungsmaterial, das dieser Forderung genügt. Die De Trey G. m. b. H. gibt allerdings ein keimtötendes Zement heraus. Seine Verwendung kann jedoch nicht empfohlen werden, da jeder artfremde Zusatz das homogene Gefüge und die innere Struktur des Zementes stört. Härte und Transparenz des Materials würden durch solchen Zusatz leiden. Viel näher kommen wir dieser Forderung schon durch eine Neutracid-Unterfüllung. Denselben Zweck erfüllt Thymozin, das auf derselben Grundlage aufgebaut ist (Weinachter S. 42). Bei den Amalgamen ist eine derartige Wirkung nur bei Kupferamalgam zu erzielen, das aber aus anderen Gründen, die später in Punkt 13 besprochen werden sollen, ausfällt.

Der letzte Punkt der Millerschen Forderung behandelt die Leichtigkeit der eventuellen Entfernung. Hier kann man den Phosphaten wegen ihrer geringen Härte den Vorrang einräumen. Sie sind schon mit dem scharfen Löffel zu entfernen, nötigenfalls mit einem Rundbohrer. Schwieriger ist schon die Entfernung eines Silikatkörpers, weil die Härte eines solchen nahezu die des Schmelzes erreicht oder sie gar übertrifft. Schwierig ist natürlich die Entfernung eines verhärteten Zementes. Jedoch läßt sich auch der verhärtete Zement mit einem Rundbohrer, besonders mit dem Spanbrechtyp der Jota-Werke, leicht entfernen.

Diesen 12 Punkten Millers hat Salzmann nach 2 angefügt, nämlich:

1. die Unschädlichkeit für den Körper, die inneren Organe und das Nervensystem der Patienten und für die das Material verarbeitenden Personen und
2. die Reaktionsfähigkeit gegen elektrolytische Vorgänge im Munde.

Der 1. bzw. 13. Punkt gilt hauptsächlich für Amalgame. Sofern er für Zahnzemente in Frage kommt, kann es sich nur um die Frage der Phosphorsäureschädigung für den Gesamtorganismus handeln. Da aber allein durch Mineralwasser, Sprudel und Limonade dem Körper rund 10mal soviel Phosphorsäure zugeführt wird, als in einer ganzen Silikatfüllung vorhanden ist, von der im ungünstigsten Falle vielleicht 1 % dem Gesamtorganismus zugeführt wird, so ist diese Befürchtung für Zementfüllungen hinfällig.

Auch der 14. Punkt ist speziell für die Amalgame aufgestellt worden. Wenn auch in allerneuester Zeit eine Potentialdifferenz von Quarz (SiO_2) gegen Wasserstoff festgestellt wurde, so ist diese doch viel zu gering, als daß sie überhaupt für den Organismus eine Rolle spielen könnte. Es gibt allerdings größere elektrolytische Spannungen zwischen benachbarten Gold- und Amalgamfüllungen, die zu Schädigungen des Patienten führen können. Bei Phosphaten und Steinzementen ist die Gefahr elektrolytischer Spannung nicht vorhanden.

Nach dieser theoretischen Einführung wende ich mich nun den praktischen Versuchen zu. Die Versuche und die Versuchsbedingungen ergeben sich aus dem Vorhergesagten. Phosphate, Silikate und Steinzemente verschiedener Firmen sollen auf folgende Eigenschaften geprüft werden:

1. Schlag- und Stoßfestigkeit, Reibungsverschleiß, Säurelöslichkeit und Alkalilöslichkeit (Korrosionsfestigkeit) (Punkt 1 und 2 der Millerschen Forderung),
2. Volumenbestimmungen mittels des Orthotest der Firma Carl Zeiß,
3. Färbungsversuche zur Ermittelung einer guten Dichte,
4. Spaltfestigkeit,

5. Druckfestigkeit,
6. Säureabspaltung,
7. Adhäsionsfähigkeit.

Als erstes werde ich also die Schlag- und Stoßfestigkeit prüfen. Diese Untersuchung gibt Aufschluß über Härte und Sprödigkeit des Materials. Größte Härte und größte Elastizität schließen bekanntlich einander aus. Dieser Versuch wurde in der Jota-Prüfmaschine durchgeführt. Die Jota-Prüfmaschine ist ein Brutschrank, in dem Porzellantrommeln rotieren. Man läßt das zu untersuchende Material in den mit destilliertem Wasser gefüllten Porzellantrommeln 24 Stunden rotieren. Die Temperatur beträgt 37° (maximale Mundhöhlentemperatur). Ich stellte also Phosphat-, Silikat- und Steinzementkugeln her, ließ sie 24 Stunden in destilliertem Wasser hydratisieren und wog die Kugeln vor und nach dem Versuch ab. Die Gewichtsdifferenz der beiden Wägungen ist das Kriterium für Schlag- und Stoßfestigkeit.

Tabelle I.

Schlag- und Stoßfestigkeit.

Präparate	Anfangsgewicht	Endgewicht	Gewichtsverluste	in Prozenten ausgedrückt
Phosphat I	2,125 g	1,821 g	0,304 g	14,36 %
Phosphat II	3,207 g	2,899 g	0,308 g	9,60 %
Silikat I	2,568 g	2,541 g	0,027 g	1,05 %
Silikat II	1,856 g	1,821 g	0,035 g	1,89 %
Steinzement I	1,737 g	1,673 g	0,064 g	3,68 %
Steinzement II	2,837 g	2,781 g	0,056 g	1,94 %
Steinzement III	2,055 g	1,972 g	0,083 g	4,04 %

Die Tabelle zeigt also, daß Silikate die größte und Phosphate die geringste Schlag- und Stoßfestigkeit haben. Dazwischen liegen die Steinzemente, von denen Steinzement II der Festigkeit der Silikate fast gleichkommt.

In ähnlicher Weise prüfte ich den Reibungsverschleiß. Um aber alles auszuschalten, was sich auf Schlag- und Stoßfestigkeit bezieht, wurden die Wände der Trommeln mit

Gummi bekleidet. Als Schleifpulver diente Carborundum. Der Versuch ergab folgende Werte:

Tabelle II.

Reibungsverschleiß.

Präparate	Anfangsgewicht	Endgewicht	Gewichtsverluste	in Prozenten ausgedrückt
Phosphat I	1,821 g	1,792 g	0,029 g	1,592 %
Phosphat II	2,899 g	2,858 g	0,041 g	1,414 %
Silikat I	2,541 g	2,536 g	0,005 g	0,196 %
Silikat II	1,821 g	1,818 g	0,008 g	0,439 %
Steinzement I	1,673 g	1,654 g	0,019 g	1,136 %
Steinzement II	2,781 g	2,770 g	0,011 g	0,395 %
Steinzement III	1,972 g	1,950 g	0,022 g	1,165 %

Gegen Reibungsverschleiß bieten demnach Phosphate und Steinzement I und III einen geringen Widerstand. Am vorteilhaftesten verhalten sich Silikat I und Steinzement II.

Um den 2. Punkt der Millerschen Forderung, die chemische Widerstandsfähigkeit, zu prüfen, untersuchte ich die Säure- und Alkalilöslichkeit. Die mit Gummi ausgekleideten Porzellantrommeln beschickte ich mit 1%iger Milchsäure und ließ wie in dem vorigen Versuche die Kugeln darin rotieren. Die Abnahme der einzelnen Kugeln ergibt sich aus folgender Tabelle:

Tabelle III.

Säurelöslichkeitt.

Präparate	Anfangsgewicht	Endgewicht	Gewichtsverluste	in Prozenten ausgedrückt
Phosphat I	1,863 g	1,717 g	0,146 g	7,831 %
Phosphat II	2,273 g	2,166 g	0,107 g	4,707 %
Silikat I	1,527 g	1,503 g	0,024 g	1,571 %
Silikat II	1,871 g	1,845 g	0,026 g	1,389 %
Steinzement I	1,712 g	1,637 g	0,075 g	4,380 %
Steinzement II	1,635 g	1,595 g	0,040 g	2,440 %
Steinzement III	1,862 g	1,780 g	0,082 g	4,403 %

Am leichtesten lösen sich also Phosphate und Steinzement I und III. Silikate und Steinzement II setzen der Säurelöslichkeit den größten Widerstand entgegen.

Um die Alkalilöslichkeit zu prüfen, wurde statt Milchsäure ½%ige Sodalösung verwandt. Hier ergaben sich folgende Gewichtsverluste.

Tabelle IV.

Alkalilöslichkeit.

Präparate	Anfangsgewicht	Endgewicht	Gewichtsverluste	in Prozenten ausgedrückt
Phosphat I	1,917 g	1,924 g	0,029 g	1,513 %
Phosphat II	1,674 g	1,650 g	0,024 g	1,430 %
Silikat I	1,745 g	1,740 g	0,005 g	0,286 %
Silikat II	1,338 g	1,331 g	0,007 g	0,523 %
Steinzement I	1,568 g	1,553 g	0,015 g	0,956 %
Steinzement II	2,457 g	2,447 g	0,010 g	0,407 %
Steinzement III	2,283 g	2,266 g	0,017fg	0,744 %

Die beiden letzten Tabellen zeigen, daß sich Zemente in ihrer Löslichkeit gegenüber Alkali ähnlich verhalten wie gegenüber Säuren.

Die Unveränderlichkeit der Form bzw. des Volumens ergibt sich erstens aus dem „Flow“ und zweitens aus den Versuchen mit dem Orthotest der Firma Carl Zeiß. Flow, der von den Amerikanern geprägte Ausdruck des Büros of Standard der American Dental-Association bedeutet die Überschreitung der Elastizitätsgrenze, also die Stauchung. Diese kommt hauptsächlich bei Amalgamen, und zwar bei den niedrig legierten, vor. Um die Stauchung ermitteln zu können, setzt man die Untersuchungskörper einer Dauerbelastung aus. Als Folgen des Flow treten überhängende Ränder und schlechter Randschluß auf. Bei Approximalfüllungen wird dadurch der Kontaktpunkt zu einer Kontaktfläche vergrößert. Bei zahnärztlichen Zementen tritt jedoch kein Flow auf, da ihre Härte sehr groß ist und beim Überschreiten der Elasti-

zitätsgrenze sofort ein Bruch auftritt. Von Interesse ist hier nur die Unveränderlichkeit der Zementfüllungen unter gewöhnlichem Druck, d. h. die Frage, ob beim Abbinden der Zemente und den damit zusammenhängenden Vorgängen eine Expansion oder Kontraktion eintritt. Die Untersuchung ging folgendermaßen vor sich:

1. Ein Zementzylinder, unter normalem Stopfdruck geformt, wird in einem Ölbad, das durch dauernde Bewegung die entstehende Reaktionswärme ableitet, 25 Minuten lang bis zur ersten Erhärtung mit dem Orthotest auf seine Volumenveränderung geprüft. Damit hätte man die Volumenveränderung der ersten Abbindung.

2. Ein Zementkörper desselben Materials und derselben Konsistenz, bei derselben Temperatur angerührt, läßt man 5 Tage lang an der Luft erhärten. Darauf werden die beiden Grundflächen um je 2 mm abgeschnitten, um sie dann in destilliertem Wasser 2 Tage lang unter dem Orthotest zu untersuchen. Die gefundenen Werte bedeuten die Hydratisierungsexpansion.

3. Man läßt einen Körper 25 Minuten in Öl abbinden, entfernt dann das Öl zuerst mit einem Tuch, darauf mit Benzin. Prüft man diesen Körper unter dem Orthotest in destilliertem Wasser 12 Tage lang, so erhält man die 2. Abbindungs- und Hydratisierungsexpansion. Die gesamte Abbindung ergibt sich also aus

1. Abbindung + (2. Abbindung + Hydratisierungsexpansion) — Hydratisierungsexpansion[1].

[1] Klauer, „Volumenveränderung der zahnärztlichen Zemente", Z. R. 1938, Nr. 27.

Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle V.

Gesamt-Volumenveränderungen.

	nach 1 Stde.	nach 12 Stdn.	nach 48 Stdn.
Phosphat I	6 μ	8 μ	8 μ
Phosphat II	5 μ	6 μ	6,5 μ
Silikat I	2 μ	4 μ	4,5 μ
Silikat II	2 μ	3,5 μ	4,5 μ
Steinzement I	4 μ	5 μ	6 μ
Steinzement II	3 μ	4 μ	5 μ
Steinzement III	4 μ	5,5 μ	6 μ

Silikate, Steinzemente und Phosphate weisen demnach steigende Volumenveränderungen auf.

Die Dichte der zahnärztlichen Zemente stellte ich durch Farbversuche fest. Ich nahm Zementkörper und legte sie zuerst 24 Stunden in destilliertes Wasser. Nach dieser Zeit brachte ich die Körper in eine Lösung von Methylenblau, worin sie 48 Stunden blieben. Hierauf wurden die Körper abgetrocknet und mit dem Schleifstein durchschnitten. Dabei zeigte sich, daß die Farblösung in das Material nicht eingedrungen war. Also ist die Dichte der Zemente groß genug, um den Bakterien den Weg zur Cavität zu versperren.

Um den Wert der Silikate als Aufbaumaterial für Kronen, Brücken usw. hervorzuheben, wurde ihre Spaltfestigkeit bzw. Kantenfestigkeit mit derjenigen von Phosphat- und Steinzementen verglichen. Zu diesem Zweck stellte ich von den zu untersuchenden Materialien zylindrische Körper her, die ich 48 Stunden erhärten ließ. Diese Körper wurden so lange unter den Druck einer Stahlspitze gesetzt, bis sie zerbrachen. Ausgeführt wurden diese Untersuchungen mit der Materialprüfmaschine der Firma v. Tarnogrocki. Die Zementkörper hatten die Form eines Zylinders von 5 mm ∅ und 5 mm Höhe. Die gespaltene Fläche war demnach ein Quadrat von 5×5 =

25 mm². Die Werte für 1 cm² sind also das Produkt aus abgelesenem Betrag mal 4.

Tabelle VI.

Spaltfestigkeit auf 1 cm².

	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	Mittelwert
Phosphat I	56 kg	57 kg	52 kg	55 kg
Phosphat II	61 kg	63 kg	56 kg	60 kg
Silikat I	161 kg	146 kg	155 kg	154 kg
Silikat II	141 kg	133 kg	146 kg	140 kg
Steinzement I	86 kg	89 kg	80 kg	85 kg
Steinzement II	103 kg	105 kg	92 kg	100 kg
Steinzement III	81 kg	75 kg	84 kg	80 kg

Aus den Versuchen ergibt sich, daß Silikate und Steinzement II eine größere Spaltfestigkeit haben als die übrigen Steinzemente und Phosphate.

Legt man derartige Zementzylinder zwischen planparallele Platten und belastet sie so lange, bis sie brechen, so erhält man den Wert für die Druckfestigkeit. Dieser Wert ist innerhalb bestimmter Grenzen, d. h. solange keine Knickung auftreten kann, vollkommen unabhängig von der Höhe des zu untersuchenden Körpers. Er ist allein von den beiden Grundflächen abhängig. Ihre Größe ist $\frac{5}{2}^2 \cdot \pi$. Die in vorliegendem Versuch gefundenen Werte mußten wieder auf 1 cm² umgerechnet werden. Danach ergibt sich:

Tabelle VII.

	Druckfestigkeit pro cm²
Phosphat I	1000 kg
Phosphat II	1100 kg
Silikat I	2400 kg
Silikat II	2500 kg
Steinzement I	1500 kg
Steinzement II	1700 kg
Steinzement III	1400 kg

Was die Druckfestigkeit anlangt, so zeigen wieder die Silikate die größte Leistungsfähigkeit. Danach folgen Steinzement II, die übrigen Steinzemente und die Phosphate.

Die nächste Untersuchung befaßt sich mit der Säureabspaltung. Ihre Bedeutung hat man erst in neuerer Zeit erkannt. Bei diesem Versuch wurde bis zur vorschriftsmäßigen Konsistenz bei gleichbleibender Temperatur angerührt. Nach zweistündigem Liegenlassen an der Luft wurde die Größe der Oberfläche bestimmt und der Körper in destilliertes Wasser gelegt. Nach 24 Stunden bestimmte ich durch Titration mit NaOH 1/10 normal die Säure, die durch die oben besprochene Hydratisierung in das destillierte Wasser gelangt war. Daneben wurde ein Blindversuch nur mit destilliertem Wasser gemacht, um die eventuell aus der Luft aufgenommene Kohlensäure zu bestimmen und sie von den gefundenen Werten abzuziehen. Als Indikator verwandte ich Phenolphthalein. Dann wurde durch die Oberflächengröße dividiert, um die Säureabspaltung in mm^3 auf 1 cm^2 zu erhalten. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle VIII.

Säureabspaltung.

Präparate	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	Mittelwert
Phosphat I	22 mm^3	25 mm^3	24 mm^3	23,6 mm^3
Phosphat II	38 mm^3	32 mm^3	42 mm^3	37,3 mm^3
Silikat I	90 mm^3	85 mm^3	95 mm^3	90 mm^3
Silikat II	350 mm^3	332 mm^3	357 mm^3	346,3 mm^3
Steinzement I	60 mm^3	58 mm^3	56 mm^3	58 mm^3
Steinzement II	312 mm^3	371 mm^3	354 mm^3	345,6 mm^3
Steinzement III	105 mm^3	95 mm^3	99 mm^3	96,3 mm^3

Die Versuche zeigen, daß Phosphate eine geringe, Steinzement II und Silikat II dagegen eine starke Säureabspaltung haben.

Zu der folgenden Untersuchung der Adhäsionsfähigkeit muß erwähnt werden, daß dieser Versuch nicht einwandfrei

ist aus später zu erörternden Gründen. Um die Klebekraft festzustellen, wurden zwei zylindrische Dentinplättchen, deren Grundfläche je 1 cm^2 betrugen, gut gereinigt und geglättet und mit dem Zement verkittet. Nach 24 Stunden wurden die Plättchen auseinandergezogen und die Kraft gemessen, die dazu nötig ist.

Tabelle IX.

Klebekraft.

	Konsistenz tropfend	Konsistenz zähflüssig, folgt dem Spatel	Konsistenz fest wie ein Silikat
Phosphat I	35 kg	27 kg	12 kg
Phosphat II	38 kg	16 kg	10,5 kg
Silikat I	42 kg	25 kg	8,5 kg
Silikat II	42,5 kg	23 kg	8 kg
Steinzement I	39 kg	26 kg	10 kg
Steinzement II	41 kg	25 kg	9 kg
Steinzement III	39,5 kg	26 kg	9,5 kg

Es zeigt sich also, daß die Klebekraft der Zemente von ihrer Konsistenz abhängt. Bei tropfender Konsistenz haben Silikate und Steinzement II, bei zähflüssiger Phosphat I und Steinzement I und III die größte Klebekraft. In festem Zustand folgen sich Phosphat-, Stein- und Silikatzemente bezüglich ihrer Adhäsion.

Jetzt sollen die praktischen Untersuchungsergebnisse ausgewertet und mit den schon vorher angestellten theoretischen Untersuchungen verglichen werden. Wichtig erscheint dabei die Frage, ob die einzelnen Ergebnisse den Millerschen Forderungen genügen oder nicht. In der Metallindustrie wird die Härte eines Materials hauptsächlich durch Brinell und Rockwell bestimmt. Außerdem müßte noch die Rücksprunghärte beachtet werden. Auf diese Härtebestimmungen ist aber bewußt verzichtet worden, weil die zahnärztlichen Zemente und besonders die Silikate hart genug sind, allen Anforderungen im Munde zu genügen. Es ist eine bekannte Tatsache,

daß die Phosphate 5mal weicher sind als Silikate. Bei der Untersuchung dieser Materialien auf Schlag- und Stoßfestigkeit ergibt sich, daß Silikate 10mal widerstandsfähiger sind als Phosphate. Letztere sind weder besonders hart noch besonders elastisch, sondern weich und spröde. Deshalb kann man Phosphate wohl als Klebezemente benutzen, nicht aber dort, wo besondere Ansprüche an Festigkeit und Elastizität gestellt werden. Was die Steinzemente anlangt, so genügen sie nach Härte wie nach Schlag- und Stoßfestigkeit, um als Dauerfüllungen dienen zu können. Für schwierige Aufbauten kommen sie nicht in Frage. Eine Ausnahme bildet das Steinzement II, das wenig Phosphatzusatz hat und durch große Beimengung von Härtemasse dem Werte des Silikatzementes nahezu gleichkommt. Analysen ergaben, daß dieser Phosphatzementzusatz unter 20 % liegt. So erklärt sich die verringerte Schlag- und Stoßfestigkeit und der besonders kleine Reibungsverschleiß, wodurch Steinzement II im Werte nahezu an die Silikate herankommt. Auch in der Frage der Säurelöslichkeit fällt das verwandte Verhalten beider Materialien auf. Widerstandsfähigkeit gegen Säure und Alkali ist neben Kantenfestigkeit die wichtigste Anforderung, die man an eine Füllung stellen muß. Silikate haben noch gerade genügend Widerstandskraft gegen diese Angriffe. Unter den Steinzementen zeichnet sich das Zement II auch durch geringste Säure- und Alkalilöslichkeit aus. Ein Steinzement ist um so besser, je ähnlicher es einem Silikat wird. Das beste Steinzement müßte man dann wohl schon als Silikatzement bezeichnen. Hinsichtlich der Volumenveränderung stehen die Phosplatzemente an erster Stelle. Deshalb verwendet man sie als Klebezemente. Die Adhäsionsfähigkeit wird beim Einzementieren von Kronen und Inlays noch dabei unterstützt von der Expansion, die durch ihren mäßigen Druck ein Loslösen der Krone bzw. des Inlays vollkommen verhindert. Es muß überhaupt festgestellt werden, daß alle guten zahnärztlichen Zemente expandieren und daß sie deshalb keinen schlechten Randschluß haben können. Wenn noch vor einem Jahr behauptet wurde, es seien

Kontraktionen bis zu 40 μ linearer Ausdehnung pro cm gemessen worden, so ist dies auf falsche Versuchsbedingungen zurückzuführen. Unter Silikaten ist eine Pulpenschädigung niemals durch einen schlechten Randschluß möglich. Berücksichtigt man noch die Wirkung der thermischen Expansion, d. h. rührt man das Silikatzement kühl an, so erhält man einen geradezu vollkommenen Randschluß.

Die Spaltfestigkeit entspricht der Kantenfestigkeit. Silikate halten auf 1 cm^2 einen Druck von 154 kg aus. Der Kaudruck beträgt nach allgemeinen Anschauungen im Höchstfalle (wenn man z. B. auf ein Schrotkorn beißt) 100 kg. Also besteht für Silikate nicht die Gefahr des Zerbrechens. Bei Steinzementen allerdings ist es möglich, daß Kanten abgesprengt werden, weil diese nur 85 kg Kantenfestigkeit besitzen. Eine Ausnahme macht wieder das Steinzement II, das einen Druck von 100 kg aushält.

Die Druckfestigkeit der Silikate und Steinzemente gibt zu keinerlei Besorgnissen Anlaß. Bei den angestellten Versuchen betrug sie für Silikate 2400 bzw. 2500 kg und für das schlechteste Steinzement (bezogen auf Druckfestigkeit) noch 1400 kg.

Die Säureabspaltung brauchte bei Silikat- und Steinzementen nicht zu interessieren, wenn diese ständig, wie vorgeschrieben, durch Unterfüllung ausgeschaltet würde. Da aber von verschiedenen Silikatherstellern immer noch behauptet wird, ein Silikat könnte ohne Unterfüllung gelegt werden, so ist es notwendig, darauf einzugehen. König hat in seiner Arbeit einwandfrei bewiesen, daß die frei werdende Phosphorsäure Irritationen der Pulpa hervorrufen kann. Es wäre falsch, demgegenüber die Augen zu verschließen. Man muß sich einmal vorstellen, daß 346 bzw. 345 cm^3 Natronlauge nötig sind, um die Säuremenge zu neutralisieren, die von Silikat II bzw. Steinzement II auf 1 cm^2 abgespalten wird. Im Verhältnis dazu geben Phosphatzemente mit 23 bzw. 37 cm^3 bei festem Anrühren nicht einmal den zehnten Teil ab.

Die Klebekraft oder die Adhäsionsfestigkeit der zahnärztlichen Zemente wird durch zwei Faktoren hervorgerufen,

einmal durch die Adhäsionsfähigkeit selbst, die von der Unebenheit der Fläche abhängt, und zum andern durch die Volumenveränderung. Die erwähnten Versuche mit den Dentinplättchen können wir nicht auf Zahnverhältnisse übertragen, da diese Plättchen sich bei Expansion voneinander entfernen konnten. Deshalb wurde folgender Versuch angestellt: In mehrere Eisenringe wurden kreisrunde Eisenplatten konzentrisch hineingelegt und Ring mit Platte entweder durch Silikat-, Stein- oder Phosphatzemente verkittet. Um nach dem Erhärten der Zemente Ring und Platte wieder auseinander zu bringen, waren durchschnittlich 500 kg Druck nötig. Dadurch ist erwiesen, daß alle Zemente sich durch genügende Klebekraft auszeichnen, nur kommen Silikate als Klebezemente wegen großer Säureabspaltung nicht in Frage.

Zusammenfassung.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, Phosphat-. Silikat- und die sich daraus ergebenden Steinzemente auf ihre Eignung als zahnärztliche Füllungsmittel zu untersuchen. Die Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß die Steinzemente wegen der Säureabspaltung kein gutes Klebezement und wegen der Säure- bzw. Alkalilöslichkeit kein gutes Dauerfüllmaterial bilden. Das beste Klebezement sind die Phosphate, die zur Not auch als Unterlage dienen können. Unter den Zementen ist Silikat als Dauerfüllung am besten geeignet.

Ich empfinde es als meine Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Balters dafür zu danken, daß er sich mit der Bearbeitung des so interessanten Themas einverstanden erklärte.

Ferner möchte ich am Schluß meiner Arbeit den Herren Direktoren der Jota-Werke in Düsseldorf, die mir in freundlicher Weise das Laboratorium des Werkes sowie alle wissenschaftlichen Hilfsmittel zur Verfügung stellten, besonders Herrn Direktor Rudolf Funke und seinem engsten Mitarbeiter, Herrn Herbert Klauer, recht herzlich danken.

Literatur.

Becker: Vergleichende Untersuchungen über Volumenveränderungen bei Silikaten, gehärteten Silikaten und Steinzementen und ihre Bedeutung für einen guten Randschluß. Diss. Köln 1937.

Busch: Die Azidität der Silikatzemente. Diss. Bonn 193.

Cost: Chemische und physikalische Eigenschaften neuerer Phosphatzemente und ihre Verwendbarkeit in der konservierenden Zahnheilkunde. Diss. Köln 1937.

Dieck: Über methodische Prüfung der Silikatzemente. D. M. f. Z. H. 8 u. 10, 1922.

Diener: Plastische Füllungsmaterialien. D. Z. W. 1937 Nr. 46.

— Die neue Silikat-Technik für Aufbauten, Kronen und Brücken. Z. R. 1938 Nr. 25.

— u. Klauer: Die Silikatfrage. 1937.

Falk: Einführung in die Werkstoffkunde für Zahnärzte. 1937.

Flaumenhaft: Endlich ein für die Pulpa unschädliches Silikatzement. D. Z. W. 1936, Nr. 40.

Hettinger: Einfluß der Anrühr-Temperatur auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der zur Zahnfüllung benötigten Zemente, im besonderen der Silikatzemente. Diss. Köln 1937.

Klauer: Die Volumveränderung der zahnärztlichen Zemente. Z. R. 1938 Nr. 27.

— Die Thermo-Anrührplatte. 1937.

— Neutralisiertes Silikatzement. Z. R. 1937 S. 304.

König: Zur Frage der Pulpaschädigung unter Silikatzementfüllungen. D. Z. W. 1937 Nr. 48.

Port-Euler: Lehrbuch der Zahnheilkunde.

Proell: Experimentelle Untersuchungen über die Ursache des Zahnpulpatodes unter Silikatzementen nebst theoretisch-praktischen Studien über Zemente und andere Füllmaterialien. D. M. f. Z. 1913 S. 81—122.

Schubert: Sammelreferat über Materialien. D. Z. W. 1933 Nr. 49.

Schween: Neuere Untersuchungen über das allgemeine und chemisch-physikalische Verhalten der Silikatzemente an Hand von Diasilik. Diss. Köln 1936.

Weinachter: Experimentelle Untersuchungen über die Ursache der Pulpenschädigungen unter Füllungen und ihre Vermeidung. Diss. Bonn 1935.

Lebenslauf.

Ich, Albrecht Tappe, geb. am 2. Januar 1914 zu Bad Meinberg (Lippe), bin deutscher Staatsangehöriger. Ich besuchte die Volksschule zu Bad Meinberg, darauf die Hermannschule (höhere Lehransalt) dortselbst und anschließend das Gymnasium Leopoldinum zu Detmold, wo ich Ostern 1934 die Reifeprüfung bestand. Nach ½jähriger Arbeitsdienstzeit begann ich mein zahnmedizinisches Studium an der Universität Bonn. Dort bestand ich im Sommer 1936 das zahnmedizinische Vorexamen und im Frühjahr 1938 das zahnärztliche Staatsexamen und erhielt anschließend meine Approbation als Zahnarzt.